

# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 17 June 1999 (17.06.99)	
International application No.: PCT/EP98/07851	Applicant's or agent's file reference: 4628/00/WO-Si
International filing date: 03 December 1998 (03.12.98)	Priority date: 04 December 1997 (04.12.97)
Applicant: ZIMMER, Volker et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
27 March 1999 (27.03.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>B05D</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/29435</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 17. Juni 1999 (17.06.99) <i>Qu</i>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/07851 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. Dezember 1998 (03.12.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 53 848.7      4. Dezember 1997 (04.12.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> ROCHE DIAGNOSTICS GMBH [DE/DE]; Patentabteilung, D-69298 Mannheim (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ZIMMER, Volker [DE/DE]; Wilhelmstrasse 64, D-69221 Dossenheim (DE). BRAUN, Hans-Peter [DE/DE]; Wintergasse 25, D-69469 Weinheim (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> ROCHE DIAGNOSTICS GMBH; Patentabteilung, D-68298 Mannheim (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
<b>(54) Title:</b> MODIFICATION OF SURFACES IN ORDER TO INCREASE SURFACE TENSION <b>(54) Bezeichnung:</b> MODIFIKATION VON OBERFLÄCHEN ZUR STEIGERUNG DER OBERFLÄCHENSpannung <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing a surface coating in addition to the utilization of surface coatings in order to increase the surface tension of articles. The invention is characterized in that the surface coating can be obtained by depositing a layer of at least one element which can be oxidized with water or one alloy which can be oxidized with water followed by treating the deposited layer with boiled water or water vapor.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenbeschichtung sowie die Verwendung von Oberflächenbeschichtungen zur Erhöhung der Oberflächenspannung von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbeschichtung durch Abscheiden einer Schicht zumindest eines mit Wasser oxidierbaren Elements oder einer mit Wasser oxidierbaren Legierung und anschließendes Einwirken von siedendem Wasser oder Wasserdampf auf die abgeschiedene Schicht erhalten wird.</p>		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### **Modifikation von Oberflächen zur Steigerung der Oberflächenspannung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen sowie die  
5 Verwendung einer Oberflächenbeschichtung zur Erhöhung der Oberflächenspannung von  
Gegenständen.

Das Beschichten von Oberflächen von festen Gegenständen ist ein weit verbreitetes Mittel, um  
die Oberflächeneigenschaften der Gegenstände gezielt zu verändern. Es sei hier nur hingewiesen  
auf die unzähligen Methoden des Korrosionsschutzes für Alltagsgegenstände aus un-  
10 edlen Metallen oder die Lackierung von Gegenständen mit dem Ziel, deren optisches Er-  
scheinungsbild zu verändern.

Unter Beschichten wird allgemein ein Fertigungsverfahren zum Aufbringen einer fest haftenden  
Schicht aus formlosem Stoff auf ein Werkstück oder eine Trägerbahn verstanden. Man kann  
prinzipiell 4 Gruppen von Beschichtungsverfahren unterscheiden, die sich jeweils durch den  
15 Zustand des Beschichtungstoffes vor dem Beschichten unterscheiden:

1. Beschichten aus dem gasförmigen oder dampfförmigen Zustand, wie zum Beispiel  
Aufdampfen oder Metallisierung;
  2. Beschichten aus dem flüssigen, breiigen oder pastenförmigen Zustand, wie beispiels-  
weise Lackieren, Dispersions- oder Schmelzbeschichten;
  - 20 3. Beschichten aus dem ionisierten Zustand durch elektrolytisches oder chemisches Ab-  
scheiden, wie unter anderem das Eloxal-Verfahren oder die elektrophoretische  
Lackierung;
  4. Beschichten aus dem festen, das heißt körnigen oder pulvrigen Zustand, beispiels-  
weise die Pulverbeschichtung oder die Beschichtung durch Sintern.
- 25 Für Anwendungsbereiche, in denen preisgünstige Einmalartikel benutzt werden, insbesondere  
auch in der medizinischen Diagnostik oder der Umweltanalytik, haben sich Kunststoffe als

Fertigungsmaterial der Wahl herausgestellt. Da Kunststoffe - insbesondere preiswerte, leicht zu verarbeitende, nahezu beliebig formbare Massenkunststoffe - in der Regel aus unpolaren organischen Polymeren bestehen, sind diese meist von polaren Medien, wie Wasser und wäßrigen Flüssigkeiten, insbesondere biologischen Proben, nicht oder nur schlecht benetzbar.

5 Diese Eigenschaft macht man sich für gewisse Anwendungen zu Nutze, beispielsweise dort, wo ein Anhaften der Flüssigkeit an den Kunststoffgegenstand nicht gewünscht wird, wie bei Einwegpipettenspitzen. Andererseits gibt es zahlreiche Anwendungsgebiete für Kunststoffgegenstände, bei denen eine Benetzbarkeit mit polaren Flüssigkeiten gewünscht ist, wie zum Beispiel im Bereich der Schnelldiagnostika, bei denen Kunststoffe als Materialien zur Aufnahme von biologischen Probenflüssigkeiten dienen können.

Deshalb mangelt es nicht an unterschiedlichen Verfahren, die eine hydrophile Modifikation von Kunststoffoberflächen zum Ziel haben. Hydrophile Oberflächen zeichnen sich durch eine hohe Oberflächenspannung aus, die einen Wert nahe dem Wert der Oberflächenspannung von Wasser (72 mN/m) besitzen. Beispielfhaft erwähnt für eine hydrophile Modifikation von Kunststoffoberflächen seien die Corona-Plasma-Behandlung, die Plasma Chemical Vapor Deposition (PACVD, bspw. Fa. Antec, Kelkheim), die beispielsweise in US 4,973,493 beschriebene kovalente Bindung von photoreaktiv ausgerüsteten, hydrophilen Polymeren auf eine Kunststoffoberfläche (Photo Link Surface, Fa. BSI Corporation, Eden Prairie, Minnesota, USA), das Aufbringen netzmittelhaltiger Schichten auf die Kunststoffoberfläche (bspw. Fa. Adhesive Research, Glen Rock, PA, USA), oder das Beschichten von anorganisch-organischen Nanokompositen mittels Sol-Gel-Technologie auf die zu modifizierenden Oberflächen (bspw. Fa. INM, Saarbrücken).

Für die hydrophile Modifikation von Kunststoffoberflächen, sei es von Folien oder von Formteilen, haben sich unter anderem die oben genannten Verfahren etablieren können, die jeweils Vor- und Nachteile aufweisen.

Die Corona-Plasma-Behandlung führt zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung, die nach der Behandlung kontinuierlich über einen kurzen Zeitraum von mehreren Tagen bis zu wenigen

Wochen abnimmt. Zudem sind die erreichbaren Oberflächenspannungen vergleichsweise gering.

Geringfügig höhere Oberflächenspannungen als mit der Corona-Plasma-Behandlung sind mit der PACVD-Technik zu erreichen. Obwohl diese Methode zu zeitlich stabileren Oberflächenbeschichtungen führt ist auch hier eine Abnahme der Oberflächenspannung mit der Zeit zu beobachten.

Zeitlich stabil hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung sind Oberflächen, die mit sogenannten Photo Link Surfaces ausgestattet sind oder auf die eine Beschichtung mit netzmittelhaltigen Schichten erfolgt ist. Beide Varianten führen jedoch nicht zu optimal hohen Oberflächenspannungen. Die Beschichtung mit Netzmittelhaltigen Schichten birgt zusätzlich den prinzipiellen Nachteil in sich, daß sich das Netzmittel in einer flüssigen, wäßrigen Probe, die in Kontakt mit der Schicht gebracht wird, anreichern und diese somit verändern oder unbrauchbar machen kann.

Das Beschichten von anorganisch-organischen Nanokompositen mittels Sol-Gel-Technologie auf die zu modifizierenden Oberflächen führt zu erhöhten Oberflächenspannungen. Nachteilig dabei ist, daß das Verfahren selbst aufwendig und zeitintensiv ist, weshalb es für die Modifikation von Kunststoffmassenartikeln nicht geeignet erscheint.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen. Insbesondere sollten zeitlich stabile Oberflächenbeschichtungen mit hoher Oberflächenspannung, beispielsweise zur Verwendung für die hydrophile Modifikation von Gegenständen, bereitgestellt werden. Zudem sollte die Beschichtung einfach und zuverlässig durchzuführen sein, um somit für die Modifikation von Massenartikeln geeignet zu sein.

Die Aufgabe wird durch den Gegenstand der Erfindung, wie er in den Patentansprüchen charakterisiert ist, gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenbeschichtung zur Erhöhung der Oberflächenspannung von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß eine

Schicht zumindest eines mit Wasser oxidierbaren Elements oder einer mit Wasser oxidierbaren Legierung auf einen Gegenstand abgeschieden wird und durch anschließendes Einwirken von siedendem Wasser oder Wasserdampf auf die abgeschiedene Schicht diese zumindest oberflächlich oxidiert wird.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung einer Oberflächenbeschichtung zur Steigerung der Oberflächenspannung von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbeschichtung durch Abscheiden einer Schicht zumindest eines mit Wasser oxidierbaren Elements oder einer mit Wasser oxidierbaren Legierung und anschließendes Einwirken von siedendem Wasser oder Wasserdampf auf die abgeschiedene Schicht erhalten wird.
- 10 Vorzugsweise wird zur Behandlung der abgeschiedenen Oberflächenbeschichtung siedendes Wasser oder Wasserdampf, besonders bevorzugt entionisiertes Wasser, eingesetzt.

- Die Erhöhung der Oberflächenspannung resultiert aus einer Steigerung der Polarität und entspricht einer gesteigerten Hydrophilie der betrachteten Oberflächen. Die Hydrophilie ist die Wasseraffinität einer Oberfläche. Hydrophile Oberflächen sind in diesem Zusammenhang
- 15 wasseranziehende Flächen. Wäßrige Proben, darunter auch biologische Proben wie Blut, Urin, Speichel, Schweiß, und daraus abgeleitete Proben wie Plasma und Serum, spreiten auf solchen Oberflächen gut. Solche Flächen sind unter anderem dadurch charakterisiert, daß an der Grenzfläche ein Wassertropfen auf ihnen einen spitzen Rand- oder Kontaktwinkel ausbildet. (Vgl. dazu bspw. die Ausführungen unter dem Stichwort "Benetzung" in CD Römpp Chemie
- 20 Lexikon Version 1.0, 1995) Im Gegensatz dazu wird auf hydrophoben, das heißt wasserabweisenden Oberflächen, an der Grenzfläche zwischen Wassertropfen und Oberfläche ein stumpfer Randwinkel ausgebildet.

- Der Randwinkel als Resultat der Oberflächenspannungen der Prüfflüssigkeit und der zu untersuchenden Oberfläche ist als Maß für die Hydrophilie einer Oberfläche geeignet. Wasser
- 25 hat beispielsweise eine Oberflächenspannung von 72 mN/m. Liegt der Wert der Oberflächenspannung der betrachteten Fläche weit, d. h. mehr als 20 mN/m, unter diesem Wert, so ist die Benetzung schlecht und der resultierende Randwinkel ist stumpf. Eine solche



Fläche wird als hydrophob bezeichnet. Nähert sich die Oberflächenspannung dem Wert, der für Wasser gefunden wird, so ist die Benetzung gut und der Randwinkel wird spitz. Wird die Oberflächenspannung dagegen gleich oder größer dem für Wasser gefundenen Wert, so zerläuft der Tropfen und es findet Totalspreitung der Flüssigkeit statt. Ein Randwinkel ist dann nicht mehr zu messen. Flächen, die mit Wassertropfen einen spitzen Randwinkel bilden oder bei denen Totalspreitung eines Wassertropfens beobachtet wird, werden als hydrophil bezeichnet.

Erfindungsgemäß soll die Oberflächenbeschichtung durch Abscheiden einer Schicht zumindest eines mit Wasser oxidierbaren Elements oder einer mit Wasser oxidierbaren Legierung auf einen Gegenstand erfolgen. Als zu beschichtende Gegenstände kommen alle solchen Gegenstände in Frage, deren Oberfläche im unbeschichteten Zustand eine geringere Hydrophilie aufweisen als im beschichteten, nachbehandelten Zustand. Beispielsweise seien genannt Kunststoff, Metall, Glas, Keramik, Papier, Vlies, Karton, etc., wobei die Gestalt der Gegenstände beliebig sein kann, z. B. flächig, dreidimensional, porös etc.

Für das Abscheiden der Schicht kommen prinzipiell alle 4 oben genannten Beschichtungsverfahren in Betracht, d. h. Beschichten aus dem gasförmigen oder dampfförmigen Zustand, aus dem flüssigen, breiigen oder pastenförmigen Zustand, aus dem ionisierten Zustand oder aus dem festen Zustand. Vorzugsweise findet das Beschichten aus dem gasförmigen Zustand statt. Besonders bevorzugt wird auf die zu modifizierende Oberfläche in einem Vakuumbedampfer eine Schicht eines mit Wasser oxidierbaren Elements oder einer Legierung aufgebracht. Dieses Verfahren wird, beispielsweise mit Aluminium als mit Wasser oxidierbarem Element, kostengünstig in großen Flächen für die Verpackungsmittelindustrie und Elektroindustrie angewendet.

Die Schichten können auf den zu beschichtenden Gegenstand als zusammenhängende, ganzflächige Schicht, aber auch in Form beliebiger, zweidimensionaler Muster aufgebracht werden.

Wesentlich für den Erfindungsgegenstand ist, daß die abgeschiedene Schicht des mit Wasser oxidierbaren Elements oder der mit Wasser oxidierbaren Legierung im Anschluß an den eigentlichen Beschichtungsvorgang durch Einwirken von siedendem Wasser oder Wasserdampf behandelt wird. Dabei ist es ausreichend, siedendes Wasser oder Wasserdampf bei Normaldruck einwirken zu lassen. Vorzugsweise wird jedoch mit überhitztem Wasserdampf gearbeitet, da sich dabei die Einwirkzeiten deutlich reduzieren lassen.

Beispielsweise kann eine 30 nm dicke Aluminiumschicht innerhalb von ca. 45 s mit überhitztem Wasserdampf vollständig durchoxidiert werden.

Bei dieser Behandlung wird die abgeschiedene Schicht des mit Wasser oxidierbaren Elements oder der mit Wasser oxidierbaren Legierung zumindest oberflächlich oxidiert. Zumindest die Oberfläche der abgeschiedenen Schicht des mit Wasser oxidierbaren Elements oder der mit Wasser oxidierbaren Legierung verliert dabei ihren elementaren Charakter. Für Metalle oder deren Legierungen bedeutet dies unter anderem den Verlust von Glanz und Leitfähigkeit. Die Oxidation der Oberfläche geht dabei über die gegebenenfalls als natürliche Schutzschicht vorhandene Schicht hinaus. Dünne metallische Schichten werden bei der Behandlung mit siedendem Wasser oder Wasserdampf so weit oxidiert, daß sie ihr metallisches Erscheinungsbild völlig verlieren und unter Umständen völlig transparent werden.

Die Behandlung mit siedendem Wasser oder Wasserdampf wird vorzugsweise mit reinem Wasser, besonders bevorzugt entionisiertem Wasser (bspw. Aqua purificata gemäß DAB) durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Oberflächen weisen keine Belastung durch Chemikalien auf, die bei anderen, insbesondere naßchemischen Oxidationsverfahren, wie beispielsweise der Oxidation mit oxidierenden Säuren, zu finden sind. Reinigungs- und Spülschritte entfallen daher und machen den Prozess einfacher und kostengünstiger.

Erfindungsgemäß einsetzbar zum Beschichten sind unedle, durch siedendes Wasser oder Wasserdampf oxidierbare Elemente. Vorzugsweise werden die Elemente Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Cd, In, Sn, Sb. Besonders bevorzugt sind Al, Si, Ti, Zr. Ganz besonders bevorzugt ist Al.

Ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbar sind unedle, durch siedendes Wasser oder Wasserdampf oxidierbare Legierungen. Vorzugsweise sind dies Legierungen, die zumindest zwei Komponenten der folgenden Gruppe von Elementen, bestehend aus Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Cd, In, Sn und Sb, enthält. Beispielsweise ist geeignet eine Legierung aus 99 Gew.-% Al und 1 Gew.-% Si.

- 5 Ebenfalls geeignet sind Legierungen, die zumindest eine Komponente der folgenden ersten Gruppe von Elementen, bestehend aus Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Cd, In, Sn und Sb, enthalten, die mit zumindest einem Element der folgenden zweiten Gruppe von Elementen, bestehend aus Mg, Ca, Sr und Ba, legiert sind, wie zum Beispiel eine
- 10 Legierung aus 95 Gew.-% Al und 5 Gew.-% Mg. Besonders bevorzugt sind Legierungen, die zumindest eine Komponente der folgenden ersten Gruppe von Elementen enthalten, bestehend aus Al, Si, Ti und Zr, die mit zumindest einem Element der folgenden zweiten Gruppe von Elementen, bestehend aus Mg, Ca, Sr und Ba, legiert sind. Ganz besonders bevorzugt sind Legierungen die aus Al bestehen, welches mit zumindest einem Element der folgenden Gruppe
- 15 von Elementen, bestehend aus Mg, Ca, Sr und Ba, legiert sind.

Die erfindungsgemäß abgeschiedene Schicht weist vorzugsweise eine Dicke von 1 nm bis 500 nm auf. Die Einwirkung von siedendem Wasser oder Wasserdampf auf die abgeschiedene Schicht führt zur Bildung von Oxidschichten, die bevorzugt zwischen 0,1 nm und 500 nm, besonders bevorzugt zwischen 10 nm und 100 nm dick sind.

- 20 Die erfindungsgemäß erzeugten Oberflächenbeschichtungen stellen homogene, anorganische Oxidschichten dar, die hohe Oberflächenspannung und hohe Polarität besitzen, die über lange Zeit stabil sind und eine gute Haftfähigkeit bei gleichzeitiger Elastizität auf dem beschichteten Gegenstand aufweisen.

- 25 Die Charakterisierung von Oberflächen mit hohen Oberflächenspannungen ("hochenergetische Oberflächen") bereitet gewisse meßtechnische Probleme. Bei verschiedenen Meßverfahren, wie z. B. der Kontaktwinkelmessung, werden Grenzflächeneffekte der zu untersuchenden Oberfläche relativ zu Prüfflüssigkeiten herangezogen. Da Prüfflüssigkeiten mit

Oberflächenspannungen, die deutlich über dem Wert für Wasser (72 mN/m) liegen, kaum herzustellen sind, sind der Extrapolierbarkeit über diesen Wert hinaus gewisse Grenzen gesetzt. Erschwerend kommen kinetische Effekte hinzu. Eine Flüssigkeit, die eine Oberfläche benetzt, spreitet über einen kurzen Zeitraum, typischerweise unter 1,5 s. Wichtig für die Bestimmung  
5 der Oberflächenspannung hinsichtlich Kapillaraktivität ist jedoch die spontane Benetzung. Beim dynamischen Kontaktwinkel-Verfahren spricht man vom Fortschreitwinkel der Benetzung eines ständig größer werdenden Tropfens. Allerdings ist für die hier vorgestellten hydrophilen Oberflächenbeschichtungen die Dosierung des Tropfens und die Vermessung des Tropfens mit den kommerziell erhältlichen Kontaktwinkel-Meßautomaten zu langsam, um die  
10 erfindungsgemäßen Oberflächenbeschichtungen eindeutig zu beschreiben. Es hat sich daher als praktikabel herausgestellt, die erfindungsgemäße Oberflächenbeschichtung mittels vergleichender Ermittlung der Füllzeit für eine Testkapillare zu vermessen.

Die zylindrische Testkapillare ist aus zwei sich parallel gegenüberliegenden Folien aufgebaut, die durch einen genau definierten Abstandhalter in Form eines beidseitig klebenden  
15 Klebebandes, der die Dimensionen Länge Breite und Höhe der Kapillare bestimmt, in einem definierten Abstand zueinander gehalten werden. Die sich gegenüberliegenden Oberflächen der beiden Folien sind mit der zu testenden Beschichtung versehen. Die Dimensionen der Kapillare sind 0,1 mm Höhe, 2 mm Breite und 15 mm Länge, wobei die Länge der Kapillare der verfügbaren Transportstrecke der Flüssigkeit entspricht und die Höhe der Kapillare diejenige  
20 Dimension ist, die die Kapillarität bewirkt. Die Kapillare besitzt eine der Aufnahme der Prüfflüssigkeit dienende Öffnung mit einer Querschnittsfläche von 0,1 mm x 2 mm, die der Grundfläche der zylindrischen Kapillare entspricht. Am gegenüberliegenden Ende der Kapillare ist eine Entlüftungsöffnung angebracht, die dem Entweichen der verdrängten Luft in der Kapillare beim Einsaugen der Prüfflüssigkeit dient. Die Prüfflüssigkeit ist vorzugsweise  
25 destilliertes Wasser, bspw. Aqua purificata gemäß DAB, jedoch sind je nach Anwendungsbereich der Oberflächenbeschichtung andere Prüfflüssigkeiten möglich, beispielsweise Blut oder andere Körperflüssigkeiten. Die Füllzeiten für die Prüfflüssigkeiten werden bei halber (7,5 mm Transportstrecke) und vollständiger Füllung (15 mm Transportstrecke) gemessen. Vergleichsergebnisse sind in Beispiel 1 beschrieben.

- Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung von Oberflächenbeschichtungen in analytischen Testelementen zur Erhöhung der Hydrophilie. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein analytisches Testelement, bspw. ein Teststreifen, bei dem Probenflüssigkeit von einem Probenaufgabeort zu einem Bestimmungsort transportiert wird, wobei in Transportrichtung
- 5 stromabwärts vom Probenaufgabeort ein Detektionsort liegt. Wesentlich ist dabei, daß das analytische Testelement zumindest eine Oberfläche aufweist, die aus zumindest einem mit Wasser oxidierbaren Element oder einer mit Wasser oxidierbaren Legierung besteht, welches oder welche durch Einwirken von siedendem Wasser oder Wasserdampf behandelt wurde. Als Elemente und Legierung kommen die oben beschriebenen Stoffe in Frage.
- 10 Insbesondere für sogenannte Kapillarspalttestelemente sind hydrophil ausgestattete Oberflächen unerlässlich. Kapillarspalttestelemente sind Testelemente, bei denen die Probenflüssigkeit von einem Probenaufgabeort zu einem davon entfernten Probendetektionsort mit Hilfe kapillarer Kräfte in einem Transportkanal (Kapillarkanal, Kapillarspalt) bewegt werden, um dort eine Nachweisreaktion einzugehen.
- 15 Die Bereitschaft einer Kapillare, eine Flüssigkeit aufzusaugen, geht mit der Benetzbarkeit der Kapillarkanaloberfläche mit der Flüssigkeit einher. Für wäßrige Proben bedeutet dies, daß eine Kapillare aus einem Material gefertigt werden sollte, dessen Oberflächenspannung nahe an 72 mN/m heranreicht oder diesen Wert übertrifft.
- Ausreichend hydrophile Materialien zum Aufbau einer Kapillare, die schnell wäßrige Proben
- 20 aufsaugt, sind beispielsweise Glas, Metall oder Keramik. Für den Einsatz in Testträgern weisen diese Materialien jedoch einige Nachteile auf, beispielsweise die Bruchgefahr bei Glas oder Keramik. Üblicherweise werden deshalb zur Fertigung von Testelementen Kunststoffolien oder -formteile eingesetzt. Die verwendeten Kunststoffe übertreffen dabei in der Regel kaum eine Oberflächenspannung von 45 mN/m. Selbst mit den, relativ betrachtet, hydrophilsten
- 25 Kunststoffen wie beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polyamid (PA) lassen sich - wenn überhaupt - nur sehr langsam saugende Kapillaren aufbauen. Kapillaren aus hydrophoben Kunststoffen wie beispielsweise Polystyrol (PS), Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) saugen im wesentlichen keine wäßrigen Proben. Hieraus ergibt sich die

Notwendigkeit, Kunststoffe für die Verwendung als Konstruktionsmaterial für Testelemente mit kapillaraktiven Kanälen hydrophil auszustatten, das heißt zu hydrophilieren.

Vorzugsweise ist daher in analytischen Testelementen mit Kapillarspalten zumindest eine, besser jedoch zwei, ganz besonders bevorzugt zwei sich gegenüberliegende Flächen der die  
5 innere Oberfläche des zum kapillaren Flüssigkeitstransports befähigten Kanals bildenden Flächen, hydrophiliert. Wird mehr als eine Fläche hydrophiliert, so können die Flächen entweder mit der gleichen oder mit unterschiedlichen Methoden hydrophil gemacht werden. Die Hydrophilierung ist vor allem dann notwendig, wenn die Materialien, die den kapillaraktiven Kanal bilden, selbst hydrophob oder nur sehr wenig hydrophil sind,  
10 beispielsweise weil sie aus unpolaren Kunststoffen bestehen. Unpolare Kunststoffe, wie zum Beispiel Polystyrol (PS), Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyvinylchlorid (PVC), sind von Vorteil als Trägermaterialien, weil sie die zu untersuchenden Flüssigkeiten nicht absorbieren und damit das Probenvolumen effektiv für die Nachweisreaktion genutzt werden kann. Durch die Hydrophilierung der Oberfläche des  
15 Kapillarkanals wird erreicht, daß eine polare, bevorzugt wäßrige Probenflüssigkeit bereitwillig in den kapillaren Kanal eintritt und dort rasch zu der Stelle des Testelements, an der die Detektion stattfindet, transportiert wird.

Ganz besonders bevorzugt wird die Hydrophilierung durch die Verwendung von dünnen Schichten oxidierten Aluminiums erreicht. Diese Schichten werden entweder direkt auf die  
20 gewünschten Bauteile des Testelements aufgebracht, beispielsweise durch Vakuumbedampfen der Werkstücke mit metallischem Aluminium und anschließende Oxidation des Metalls, oder in Form von Metallfolien oder metallbeschichteten Kunststofffolien für den Testträgeraufbau verwendet, die ebenfalls zur Erzielung der erwünschten Hydrophilie oxidiert werden müssen. Metallschichtdicken von 1 bis 500 nm sind dabei ausreichend. Die Metallschicht wird an-  
25 schließend zu Bildung der oxidierten Form oxidiert, wobei sich erfindungsgemäß vor allem die Oxidation in Gegenwart von Wasserdampf oder durch Kochen in Wasser als besonders geeignete Methoden herausgestellt haben. Die so erzielten Oxidschichten sind je nach Methode zwischen 0,1 und 500 nm, bevorzugt zwischen 10 und 100 nm dick. Größere Schichtdicken

sowohl der Metallschicht als auch der Oxidschicht sind zwar prinzipiell praktisch realisierbar, zeigen aber keine weiteren vorteilhaften Wirkungen.

Weitere erfindungsgemäße Verwendungsformen von Oberflächenbeschichtungen sind

- 5       - die hydrophile, detergenezfreie Ausrüstung von Polymerfolien, -geweben, -vliesen oder dreidimensionaler Formkörpern zur Verbesserung der Hafteigenschaften für Lack-, Kleber- oder Kunststoffschichten,
- 10       - die adsorptive Bindung polarer Moleküle oder Stoffe, insbesondere zur Adsorption von biologisch aktiven Molekülen, wie z. B. Proteinen, Enzymen, Antikörpern, Nukleinsäuren etc. (vgl. hierzu bspw. Chem. Pharm. Bull. 41 (1993) 1055), da die erhöhte Oberflächenspannung mit einer Erhöhung der Polarität der Oberfläche einhergeht,
- 15       - die Herstellung von Oberflächenmustern ("Pattern"), beispielsweise Stegen für den Transport von polaren Flüssigkeiten, zur definierten Abgrenzung von polaren und unpolaren Bereichen, wobei diese Muster durch die Struktur des abgeschiedenen Materials selbst oder nachträglich durch selektives Abdecken, mit z. B. Wachs, gewisser Bereiche der abgeschiedenen Materialschicht bei der Behandlung mit siedendem Wasser oder Wasserdampf erzeugt werden können.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert.

### **Beispiel 1**

#### **Vergleich der Füllzeiten für eine Prüfkapillare**

Eine zylindrische Testkapillare wurde aus zwei sich parallel gegenüberliegenden Folien aufgebaut, die durch einen genau definierten Abstandhalter in Form eines beidseitig klebenden Klebebandes, der die Dimensionen Länge Breite und Höhe der Kapillare bestimmte, in einem definierten Abstand zueinander gehalten wurden. Die sich gegenüberliegenden Oberflächen der beiden Folien waren mit der zu testenden Beschichtung versehen. Die verwendeten Folien waren Polyesterfolien (Melinex®, ICI), die wie folgt unterschiedlich modifiziert wurden:

1.) Folie, die beschichtet wurde mit photoreaktiv ausgerüsteten, hydrophilen Polymeren (BSI)

2.) Folie, die einer Corona-Plasma-Behandlung unterzogen wurde (Antec)

3.) Folie, auf die eine netzmittelhaltige Schicht aufgebracht wurde (A.R.)

4.) Folie, auf die mittels Sol-Gel-Technologie anorganisch-organische Nanokomposite beschichtet wurden (INM)

5.) Folie, auf die Aluminiumoxid aufgedampft wurde, die jedoch nicht anschließend mit siedendem Wasser oder Wasserdampf behandelt wurde (Alu-Ox)

6.) Folie, auf die zunächst eine Schicht Aluminium von 30 nm Dicke aufgedampft wurde, welche anschließend 45 s mit Wasserdampf vollständig oxidiert wurde (Alu-Ox/H<sub>2</sub>O)

Die Dimensionen der Kapillare waren 0,1 mm Höhe, 2 mm Breite und 15 mm Länge, wobei die Länge der Transportstrecke der Flüssigkeit entsprach und die Höhe diejenige Dimension war, die die Kapillarität bewirkte. Die Kapillare besaß eine der Aufnahme der Prüflüssigkeit dienende Öffnung mit einer Querschnittsfläche von 0,1 mm x 2 mm, die der Grundfläche der zylindrischen Kapillare entsprach. Am gegenüberliegenden Ende der Kapillare war eine Entlüftungsöffnung angebracht, die dem Entweichen der verdrängten Luft in der Kapillare beim Einsaugen der Prüflüssigkeit diente. Die Prüflüssigkeit war einmal destilliertes Wasser



Aqua purificata gemäß DAB und einmal Humanblut (mit EDTA als Antikoagulans, Hämatokrit 44 %). Die Füllzeiten für die Prüflüssigkeiten wurden bei halber (7,5 mm Transportstrecke) und vollständiger Füllung (15 mm Transportstrecke) gemessen. Die Kapillare wurde beim Füllen senkrecht gehalten, so daß die Prüflüssigkeit gegen die Schwerkraft die Füllstrecke von 15 mm zurücklegen mußte. Die Vergleichsergebnisse sind in Tabelle 1 festgehalten.

**TABELLE 1**

Beschichtung	Füllzeit für Blut [s]		Füllzeit für Wasser [s]
	nach 7,5 mm	nach 15 mm	nach 15 mm
BSI	0,5-0,6	2,1-2,7	0,6-0,9
Antec	1,4-2,3	4,7-8,4	4,0-7,0
A.R.	0,4-0,5	1,8-2,1	0,4-0,5
INM		1,0 -3,0	
Alu-Ox	-	1,2	-
Alu-Ox/H <sub>2</sub> O	0,2-0,3	0,7	<0,2

Die erfindungsgemäße Beschichtung (Alu-Ox/H<sub>2</sub>O) ist die benetzungsaktivste aller geprüften Schichten. Die erfindungsgemäße, nach dem Beschichten des Metalls durch Einwirken von Wasserdampf erzeugte Beschichtung (Alu-Ox/H<sub>2</sub>O) weist gegenüber einer direkt mit Aluminiumoxid beschichteten, jedoch nicht unter Einwirken von Wasserdampf oxidierten Oberfläche (Alu-Ox) eine deutlich verbesserte Hydrophilie auf. Das erfindungsgemäße Herstellverfahren ist vergleichsweise einfach, gut zu steuern und führt zu stabilen Beschichtungen mit zeitlich konstanten, hohen Oberflächenspannungen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenbeschichtung zur Erhöhung der Oberflächenspannung von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht  
5 zumindest eines mit Wasser oxidierbaren Elements oder einer mit Wasser oxidierbaren Legierung auf einen Gegenstand abgeschieden wird und durch anschließendes Einwirken von siedendem Wasser oder Wasserdampf auf die abgeschiedene Schicht diese zumindest oberflächlich oxidiert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbeschichtung durch Abscheiden einer Schicht zumindest eines mit Wasser oxidierbaren Elements oder  
10 einer mit Wasser oxidierbaren Legierung und anschließendes Einwirken von überhitztem Wasserdampf erhalten wird.
3. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung zur Erhöhung der Oberflächenspannung von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbeschichtung durch Abscheiden einer Schicht zumindest eines mit Wasser oxidierbaren Elements oder einer mit  
15 Wasser oxidierbaren Legierung und anschließendes Einwirken von siedendem Wasser oder Wasserdampf auf die abgeschiedene Schicht erhalten wird.
4. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbeschichtung durch Abscheiden einer Schicht zumindest eines mit Wasser oxidierbaren Elements oder einer mit Wasser oxidierbaren Legierung  
20 und anschließendes Einwirken von überhitztem Wasserdampf erhalten wird.
5. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Element aus folgender Gruppe von Elementen stammt:  
Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Cd, In, Sn, Sb.
6. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Element aus folgender Gruppe von Elementen stammt:  
25 Al, Si, Ti, Zr.

7. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Element Al ist.
8. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung zumindest zwei Komponenten der folgenden Gruppe von Elementen enthält:
- Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Cd, In, Sn, Sb.
9. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung zumindest eine Komponente der folgenden ersten Gruppe von Elementen enthält:
- Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Cd, In, Sn, Sb,  
die mit zumindest einem Element der folgenden zweiten Gruppe von Elementen:  
Mg, Ca, Sr, Ba  
legiert ist.
10. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung zumindest eine Komponente der folgenden ersten Gruppe von Elementen enthält:
- Al, Si, Ti, Zr,  
die mit zumindest einem Element der folgenden zweiten Gruppe von Elementen:  
Mg, Ca, Sr, Ba  
legiert ist.
11. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung aus Al besteht, welches mit zumindest einem Element der folgenden Gruppe von Elementen:  
Mg, Ca, Sr, Ba  
legiert ist.

12. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die abgeschiedene Schicht zwischen 1 nm und 500 nm dick ist.
- 5 13. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächliche Oxidschicht zwischen 0,1 nm und 500 nm dick ist.
14. Verwendung einer Oberflächenbeschichtung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächliche Oxidschicht zwischen 10 nm und 100 nm dick ist.
- 10 15. Analytisches Testelement, bei dem Probenflüssigkeit von einem Probenaufgabeort zu einem Bestimmungsort transportiert wird, wobei in Transportrichtung stromabwärts vom Probenaufgabeort ein Detektionsort liegt, dadurch gekennzeichnet, daß das analytische Testelement zumindest eine Oberfläche aufweist, die aus zumindest einem mit Wasser oxidierbaren Element oder einer mit Wasser oxidierbaren Legierung besteht, welches  
15 wurde.

78

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> C23C 14/58, 8/16, 8/18, G01N 33/553		<b>A3</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/29435</b>
		<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b>	17. Juni 1999 (17.06.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/07851		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. Dezember 1998 (03.12.98)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 53 848.7      4. Dezember 1997 (04.12.97)      DE		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> ROCHE DIAGNOSTICS GMBH [DE/DE]; Patentabteilung, D-69298 Mannheim (DE).		<b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe- richts:</b> 22. Juli 1999 (22.07.99)	
<b>(72) Erfinder; und</b>			
<b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ZIMMER, Volker [DE/DE]; Wilhelmstrasse 64, D-69221 Dossenheim (DE). BRAUN, Hans-Peter [DE/DE]; Wintergasse 25, D-69469 Weinheim (DE).			
<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> ROCHE DIAGNOSTICS GMBH; Patentabteilung, D-68298 Mannheim (DE).			
<b>(54) Title:</b> MODIFICATION OF SURFACES IN ORDER TO INCREASE SURFACE TENSION			
<b>(54) Bezeichnung:</b> MODIFIKATION VON OBERFLÄCHEN ZUR STEIGERUNG DER OBERFLÄCHENSpannung			
<b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing a surface coating in addition to the utilization of surface coatings in order to increase the surface tension of articles. The invention is characterized in that the surface coating can be obtained by depositing a layer of at least one element which can be oxidized with water or one alloy which can be oxidized with water followed by treating the deposited layer with boiled water or water vapor.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenbeschichtung sowie die Verwendung von Oberflächenbeschichtungen zur Erhöhung der Oberflächenspannung von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbeschichtung durch Abscheiden einer Schicht zumindest eines mit Wasser oxidierbaren Elements oder einer mit Wasser oxidierbaren Legierung und anschließendes Einwirken von siedendem Wasser oder Wasserdampf auf die abgeschiedene Schicht erhalten wird.</p>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

## PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS  
(Regel 71.1 PCT)

An:		ROCHE DIAGNOSTICS GMBH	
- Patentabteilung -		D-68298 Mannheim	
ALLEMAGNE			
K	Roche Diagnostics GmbH	Ab	
Jg	Patentabteilung	Hil	
Si	04. Feb. 2000	Wu	
Kn	Et .....	Ra	
P	Kö	Kil	S
	Sz	Im	Wb

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

02.02.00

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
4628/00/WO-Si

### WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP98/07851

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
03/12/1998

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
04/12/1997

Anmelder

ROCHE DIAGNOSTICS GMBH et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

#### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde

 Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Schulz, A

Tel. +49 89 2399-8112



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 4628/00/WO-Si	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/07851	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03/12/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 04/12/1997
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C23C14/16		
Anmelder ROCHE DIAGNOSTICS GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit von der Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  27/03/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  02.12.99
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Mayne, J  Tel. Nr. +49 89 2399 8572  

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/07851

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-15 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	2-15
	Nein: Ansprüche	1
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	3-15
	Nein: Ansprüche	1, 2
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-15
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen

si h Beiblatt

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Zu Punkt V**

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US-4,759,805

D2: FR-A-2.100.817

**Artikel 33(2) und (3) PCT**

Es ist aus D2 (S. 4, Z. 21-30) bekannt, daß man Stahl mit Al beschichtet und anschliessend mit heissem (100°C) Wasser behandelt, um hydriertes Aluminiumoxid zu erhalten.

D2 erwähnt nicht ausdrücklich, daß die Oberflächenspannung erhöht wird.

Es ist jedoch aus D1 bekannt, daß eine solche Schicht aus hydriertem Aluminiumoxid eine Hydrophilschicht ist. D1 betrifft die Benetzbarkeit einer Oberfläche eines Gegenstandes aus Al. Die Oberfläche eines Leiters wird hydrophilisch modifiziert, in dem sie durch das Einwirken von siedendem Wasser oder Wasserdampf oxidiert wird. Eine Schicht von Boehmit  $(\text{AlO.OH})_2$  entsteht, die eine Schichtdicke von 0,05-2  $\mu\text{m}$  aufweist (vgl. Sp. 3, 1. Absatz).

Es ist daher zu erwarten, daß in D2 die Oberflächenspannung automatisch nach der Behandlung erhöht wird.

D2 wird daher für Anspruch 1 als neuheitsschädlich betrachtet, Artikel 33(2) PCT.

Die Anmelderin hat keinen unerwarteten Effekt für die Verwendung von überhitztem Wasserdampf gezeigt, wie gemäß Anspruch 2, Artikel 33(3) PCT.

Die unabhängigen Ansprüche 3 und 15 sind weder aus D1 noch D2 bekannt oder herleitbar.

Ansprüche 3-15 erfüllen somit die Erfordernisse des Artikels 33(2) und (3) PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/555618  
Translation  
5690

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 4628/00/WO-Si	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/07851	International filing date (day/month/year) 03 December 1998 (03.12.98)	Priority date (day/month/year) 04 December 1997 (04.12.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 14/58, 8/16, 8/18, G01N 33/553		
Applicant ROCHE DIAGNOSTICS GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 March 1999 (27.03.99)	Date of completion of this report 02 February 2000 (02.02.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/07851

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-13, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-15, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	2-15	YES
	Claims	1	NO
Inventive step (IS)	Claims	3-15	YES
	Claims	1, 2	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

Attention is drawn to the following documents:

D1: US-4 759 805

D2: FR-A-2 100 817

PCT Article 33(2) and (3)

D2 (page 4, lines 21 to 30) discloses the coating of steel with Al and subsequent treatment thereof with hot (100°C) water in order to obtain hydrated aluminium oxide.

D2 does not explicitly state that surface tension is increased.

It is, however, known from D1 that a hydrated aluminium oxide film of this kind is hydrophilic. D1 concerns the wettability of a surface of an object made from Al. The surface of a conductor is modified to impart a hydrophilic nature thereto, in that the surface is oxidized by exposure to boiling water or steam. What is produced is a boehmite film  $(\text{AlO.OH})_2$  with a film thickness of 0.05 to 2  $\mu\text{m}$  (cf. column 3, first paragraph).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

It is therefore to be expected that, in D2, surface tension automatically increases after treatment.

D2 is therefore considered to be prejudicial to the novelty of the subject matter of Claim 1 (PCT Article 33(2)).

The Applicant has not demonstrated a surprising effect for the use of superheated steam as defined in Claim 2 (PCT Article 33(3)).

Independent Claims 3 and 15 are neither known nor derivable from D1 or D2.

Claims 3 to 15 therefore satisfy the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>4628/00/WO-Si</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 98/ 07851</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>03/12/1998</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>04/12/1997</b>
Anmelder  <b>ROCHE DIAGNOSTICS GMBH et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

### 6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07851

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C23C14/58 C23C8/16 C23C8/18 G01N33/553

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 075 556 A (PHILIPS NV) 18 November 1981 see the whole document ---	1-8
X	FR 2 100 817 A (COCKERILL) 24 March 1972 see the whole document ---	1-7
X	FR 1 373 816 A (NATIONAL RESEARCH CORP.) 8 January 1965 see the whole document ---	1-5, 13, 14
X	GB 895 879 A (GERAETEBAU-ANSTALT) 9 May 1962 see the whole document ---	1-6
X	EP 0 045 416 A (GHT HOCHTEMPERATURREAK TECH) 10 February 1982 see the whole document ---	1, 3, 5-7
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 1999

Date of mailing of the international search report

11/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07851

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 084 696 A (INTERNATIOAL BUSINESS MACHINE CORP.) 27 September 1967 see the whole document ----	1,3
A	US 4 759 805 A (SARUWATARI KOHICHI ET AL) 26 July 1988 see the whole document ----	1
A	US 3 926 564 A (GIAEVER IVAR) 16 December 1975 see the whole document -----	15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2075556 A	18-11-1981	NL 8002665 A	01-12-1981
		CA 1175309 A	02-10-1984
		DE 3117961 A	18-02-1982
		FR 2482139 A	13-11-1981
		JP 1520207 C	29-09-1989
		JP 56169778 A	26-12-1981
		JP 63066391 B	20-12-1988
		US 4364780 A	21-12-1982
FR 2100817 A	24-03-1972	BE 752488 A	01-12-1970
		GB 1324462 A	25-07-1973
		US 3730783 A	01-05-1973
FR 1373816 A	08-01-1965	GB 982638 A	
		NL 298953 A	
		US 3255035 A	07-06-1966
GB 895879 A		NONE	
EP 0045416 A	10-02-1982	DE 3029488 A	04-03-1982
GB 1084696 A		CH 472509 A	15-05-1969
		DE 1521330 A	31-07-1969
		FR 1485084 A	22-09-1967
US 4759805 A	26-07-1988	JP 56134411 A	21-10-1981
		CA 1198074 A	17-12-1985
US 3926564 A	16-12-1975	CA 1039632 A	03-10-1978

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07851

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C23C14/58 C23C8/16 C23C8/18 G01N33/553

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23C G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 075 556 A (PHILIPS NV) 18. November 1981 siehe das ganze Dokument ---	1-8
X	FR 2 100 817 A (COCKERILL) 24. März 1972 siehe das ganze Dokument ---	1-7
X	FR 1 373 816 A (NATIONAL RESEARCH CORP.) 8. Januar 1965 siehe das ganze Dokument ---	1-5, 13, 14
X	GB 895 879 A (GERAETEBAU-ANSTALT) 9. Mai 1962 siehe das ganze Dokument ---	1-6
X	EP 0 045 416 A (GHT HOCHTEMPERATURREAK TECH) 10. Februar 1982 siehe das ganze Dokument ---	1, 3, 5-7
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 084 696 A (INTERNATIOAL BUSINESS MACHINE CORP.) 27. September 1967 siehe das ganze Dokument ----	1,3
A	US 4 759 805 A (SARUWATARI KOHICHI ET AL) 26. Juli 1988 siehe das ganze Dokument ----	1
A	US 3 926 564 A (GIAEVER IVAR) 16. Dezember 1975 siehe das ganze Dokument -----	15

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07851

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2075556 A	18-11-1981	NL 8002665 A	01-12-1981
		CA 1175309 A	02-10-1984
		DE 3117961 A	18-02-1982
		FR 2482139 A	13-11-1981
		JP 1520207 C	29-09-1989
		JP 56169778 A	26-12-1981
		JP 63066391 B	20-12-1988
		US 4364780 A	21-12-1982
FR 2100817 A	24-03-1972	BE 752488 A	01-12-1970
		GB 1324462 A	25-07-1973
		US 3730783 A	01-05-1973
FR 1373816 A	08-01-1965	GB 982638 A	
		NL 298953 A	
		US 3255035 A	07-06-1966
GB 895879 A		KEINE	
EP 0045416 A	10-02-1982	DE 3029488 A	04-03-1982
GB 1084696 A		CH 472509 A	15-05-1969
		DE 1521330 A	31-07-1969
		FR 1485084 A	22-09-1967
US 4759805 A	26-07-1988	JP 56134411 A	21-10-1981
		CA 1198074 A	17-12-1985
US 3926564 A	16-12-1975	CA 1039632 A	03-10-1978

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**